Ueber die

Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes

und seine Anwendung zur Titerstellung des Kaliumpermanganates und zur Werthbestimmung des Chlorkalkes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayr. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Ludwig Vanino

aus München.

München 1891.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber die

Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes

und seine Anwendung zur Titerstellung des Kaliumpermanganates und zur Werthbestimmung des Chlorkalkes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. bayr. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Ludwig Vanino

aus München.

München 1891.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0218

Nachstehende Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium der staatswirthschaftlichen Facultät der Universität München ausgeführt Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Baumann auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstund, sowie Herrn Universitätsprofessor Dr. Ebermayer für das Wohlwollen, mit welchem er mir das Arbeiten in seinem Laboratorium gestattete, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

I. Theil.

Ueber die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Ein Körper von höchst interessanten Eigenschaften ist unstreitig das Wasserstoffsuperoxyd.

Dasselbe hat gerade in letzterer Zeit in der analytischen Chemie und Technik in ganz hervorragender Weise an Bedeutung gewonnen und bei der sich mehrenden Anwendung desselben dürfte eine eingehendere Besprechung der Methoden zur Werthbestimmung desselben, besonders der gasanalytischen, die bis jetzt noch nicht genügend studirt wurde, wohl gerechtfertigt erscheinen.

Fast sämmtliche diesen Punkt betreffende Forschungen gehören der jüngsten Zeit an. Assmuth[1]) benützte die Entfärbung des Indigo zur Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Schönbein[2]), Vernon Harcourt[3]) und W. Esson[3]), welche ausführlich den Einfluss des Wasserstoffsuperoxydes auf Jodwasserstoff studirten, benützten diese Reaktion zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff zersetzen sich bekanntlich unter Ausscheidung von Jod nach folgender Gleichung:

$$H_2O_2 + 2JH = 2H_2O + J_2.$$

---

[1]) Assmuth, Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf die physiologische Verbrennung.

[2]) Schönbein, Journal für prakt. Chemie 77, 131.

[3]) Vernon Harcourt u. W. Esson.

Schöne[1]) hat durch seine genauen Untersuchungen bewiesen, dass dieselbe nur bei concentrirten Lösungen in Anwendung gebracht werden kann, da bei sehr verdünnten Lösungen die Reaktion sich nicht mehr vollständig vollzieht und die Zersetzung unter Umständen erst nach 24—48 Stunden eintritt.

Mauriçe de Thierry[2]) hat zur Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxydes einen gasvolumetrischen Apparat vorgeschlagen, derselbe besteht aus einem in hölzernem Fusse stehenden zweifach tubilirten Gefäss, in dessen einem Tubus eine mit Glashahn versehene graduirte Röhre eingeschliffen ist, während der andere durch einen Glasstopfen verschlossen wird. Ein gleichfalls an das Gefäss angeschmolzenes Glasrohr steht mittelst eines Kautschukschlauches mit einer weiten eingetheilten Glasröhre in Verbindung, welche ihrerseits in einen mit Wasser gefüllten Cylinder eintaucht. Man bringt nun durch die seitliche Tubulatur in das Gefäss feinkörnigen Braunstein, in die engere Röhre die zu untersuchende Wasserstoffsuperoxydlösung und in den grossen Cylinder so viel Wasser, dass die mit dem Kautschuckschlauch nicht verbundene Messröhre gerade bis zum Nullpunkt der Theile gefüllt ist. Nun schiebt man den Kautschukschlauch über, öffnet den Hahn der kleineren Röhre und lässt ein bestimmtes abzulesendes Volumen der Wasserstoffsuperoxydlösung zu dem Braunstein fliessen. Es entwickelt sich sofort eine dem vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd entsprechende Sauerstoffmenge. Zweck-

---

[1]) Schöne, Fresenius 18. Jahrg.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie. 26.

mässig unterstützt man die Reaktion durch gelindes Schütteln des Apparates.

Man hebt dann nach einigen Minuten die Glocke sammt dem Apparat so weit, dass das Niveau der Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch steht, liest ab, beobachtet die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, zieht von dem abgelesenen Volumen die Anzahl Cubikcentimeter der verwandten Wasserstoffsuperoxydlösung ab und berechnet nach der Reduktion des Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand die Menge des entwickelten Sauerstoffes.

Thenard,[1]) der ausschliesslich auf gasometrischem Wege die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes vornahm, brachte gewogene oder gemessene Mengen von wässrigen Lösungen des Hyperoxydes in graduirte Glasglocken über Quecksilber und bewirkte die Zersetzung desselben in Wasser- und Sauerstoff entweder durch Hitze oder durch Manganoxyd, welches in Wasser suspendirt eingeführt wurde.

Schöne[2]) behauptet nun, dass die Methoden der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes durch Messen oder Wägen des bei der Katalyse sich entwickelten Sauerstoffes in Bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit der maassanalytischen Bestimmung mit Chamäleon sowie der jodo-acidimetrischen Methode Houzeaus nachstünde.

Am meisten zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes benützt man die Kaliumpermanganatmethode. Aschoff[3]) war der erste, der eine

[1]) Thenard, Traité de chimie 1,209.
[2]) Schöne, Fresenius 18. Jahrg.
[3]) Aschoff, Journal f. prakt. Chemie, 81, 404.

exakte quantitative Untersuchung darüber veröffentlichte Ein Jahr später theilte uns Brodie[1]) eine Studie über diesen Gegenstand mit. Auch Schöne[2]) empfiehlt diese Methode aufs angelegentlichste und bezeichnet sie von allen gebräuchlichen als die beste. Nur bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes in den atmosphärischen Niederschlägen gibt er der colorimetrischen Methode den Vorzug, da die Permanganatmethode wegen der Anwesenheit anderer Substanzen, welche das Permanganat gleichfalls reduciren, nicht anwendbar ist.

Die colorimetrische Methode[1]) beruht auf der langsamen Ausscheidung von Jod aus neutralem Jodkalium durch gleichfalls neutrales Wasserstoffhyperoxyd[1]).

Diese Methode ist zwar, auf die atmosphärischen Wasser angewandt, auch nicht ganz frei von Fehlerquellen und Schöne selbst gibt zu, dass man die mit ihr erhaltenen Werthe als nicht absolut richtig betrachten soll. Übrigens bin ich in diesem Punkte ganz der Anschauung von Fresenius, der sagt, dass bei Bestimmung von Spuren des Wasserstoffsuperoxyds unter Umständen alle, selbst die genauesten Methoden versagen, denn wenn z. B. der Regen aus der Luft viel Staub und organische Materien niederreisst, so wird er im Augenblicke der Untersuchung weniger Hyperoxyd enthalten, als während er noch in der Luft niederfiel. Bei einem längeren Regen dagegen werden die nacheinander fallenden Antheile, wegen der Zersetzbarkeit

---

[1]) Brodie, Phil. Trans 1850. II, 769.

[2]) Schöne, Fresenius 18. Jahrg.

[3]) Zur Nachweisung und Bestimmung des H_2O_2, Zeitschrift f. analyt. Chemie 14.

des Wasserstoffsuperoxyds an sich, in dem Maasse an letzterem verlieren, als das Sammeln andauert, so dass man im Augenblicke der Untersuchung nicht mehr die ursprüngliche Menge hat. Auch die Gegenwart salpetriger Säure im Regenwasser setzt der Bestimmung grosse Schwierigkeiten entgegen.

Was nun die Ausführung der Permanganatmethode betrifft, so kann dieselbe in zweierlei Weise ausgeführt werden:

entweder maassanalytisch, indem man sich einer titrirten Chamaeleonlösung bedient, oder gasometrisch, indem man das sich entwickelnde Sauerstoffgas misst.

Davis, Allen und Lunge[1]) benützten die gasometrische Ausführung. Ersterer schüttelte das Wasserstoffsuperoxyd mit einer gesättigten Lösung von Bichromat, wobei das Wasserstoffsuperoxyd sich ohne Änderung des Bichromates in Wasser und Sauerstoff spalten soll.

Nach Allen geht diese Reaktion doch nicht ganz schnell und glatt vor sich, nach Lunge ist sie durchaus unvollständig und für analytische Zwecke unbrauchbar; letzterer empfiehlt daher die Anwendung des Permanganates und bezeichnet die gasometrische Ausführung als leicht ausführbar und sehr genau.

Schöne behauptet dagegen, dass die titrimetrische Methode der gasometrischen vorzuziehen sei und sagt in seiner Abhandlung: „Ich habe keine Veranlassung gehabt, experimentell zu untersuchen, wie weit diese Art von Ausführung brauchbar ist. Man kann aber

[1]) Chemische Industrie Nr. 6, Jahrg. 85.

a priori sagen, dass der Fehler, welchen man bei ihrer Anwendung machen kann, bei weitem denjenigen übertrifft, welcher beim Titriren vorkommt und zwar wegen der Verschiedenheit des Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffes und der anderen in der Luft enthaltenen Gase. Das Titriren des Wasserstoffsuperoxydes mit Chamaeleon lässt eine weit grössere Genauigkeit zu."

Diese Behauptung ist bis jetzt von irgend einer Seite weder unterstützt, noch in Abrede gestellt worden und eine ausführliche Begründung seiner Ansicht hat Schöne keineswegs gegeben.

Diese Controverse forderte zu einem neuen Eingehen auf den Gegenstand auf. Ausserdem sind über die gasometrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes keinerlei Belanganalysen vorhanden und ferner ist nicht sicher festgestellt, ob nicht eine gewisse Menge Sauerstoff absorbirt wird und sich so der gasometrischen Messung entzieht. Denn falls irgend messbare Mengen Sauerstoff bei der Zersetzung des Permanganates in Lösung bleiben, tritt die weitere Aufgabe heran, die absorbirten Quantitäten experimentell festzustellen und bei der Analyse eine der Absorptionsgrösse entsprechende Correktur anzubringen, wie dies bei der azotometrischen Stickstoffbestimmung des Amoniaks sowohl als bei der gasvolumetrischen Analyse der Carbonate notwendig ist.

Da nun über diese Punkte keine genaueren Aufschlüsse vorlagen, veranlasste mich Herr Privatdozent Dr. phil. Baumann eine vollständige Untersuchung über den Werth der gasvolumetrischen Bestimmung im Vergleich zu der anerkannt richtigen maassanalytischen Methode durchzuführen.

Der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit enthält die Ergebnisse dieser Untersuchung.

Die Methode.

Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes wurde nicht das von Lunge vorgeschlagene Nitrometer benützt, sondern das Azotometer von P. Wagner, das vor dem ersteren Instrument wesentliche Vortheile besitzt. Abgesehen davon, dass das Arbeiten über Wasser dem Arbeiten über Quecksilber vorzuziehen ist, zog ich das Azotometer hauptsächlich desshalb dem ersteren Apparat vor, weil alle Bestandtheile desselben unter Wasser sich befinden und infolge dessen der Einwirkung der Temperatur lange nicht so ausgesetzt ist, wie das Nitrometer.

Der Apparat, besteht bekanntlich im Wesentlichen aus einem zur Aufnahme des Wasserstoffsuperoxydes und verdünnter Schwefelsäure dienenden Zersetzungsgefässe und einem mit Wasser gefüllten Cylinder, dessen Deckel die communicirenden Büretten und einen kleinen Thermometer trägt. Das Zersetzungsgefäss hat aber nicht die von P. Wagner angegebene Form, sondern war ein einfaches Präparatenglas, welches mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar war. In der Durchbohrung des Stopfens war ein Glasrohr befestigt, welches unten ein zur Aufnahme des Permanganates circa 10 C C. fassendes Kölbchen trug. Die Ausführung der Analyse erfordert einige Aufmerksamkeit. In das Präparatenglas lässt man das mit der Pipette abgemessene Wasserstoffsuperoxyd einfliessen und giesst in das im Kautschukstopfen hängende Kölbchen ungefähr 10 C. C. einer concentrirten Permanganatlösung. Hierauf drückt man den Kautschuk-

stopfen fest in den rauhgeschliffenen Hals ein, damit keinerlei Verschiebung stattfinden kann. Das Ganze wird dann in den mit Wasser gefüllten Behälter gestellt, der Glashahn des Glasleitungsrohres etwas gelüftet, die Büretten durch Zusammendrücken des Kautschukballen unter gleichzeitigem Öffnen des Glashahnes gefüllt und mit Hilfenahme des Hahnes, der sich am Ableitungsrohr befindet, auf Null eingestellt. Nach etwa zehn Minuten wird der eingefettete Glashahn wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die in beiden Gefässen eingeschlossene Luft in Communication bleibt. Man wartet etwa fünf Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in den Büretten sich verändert hat, ist dieses der Fall, so wird der Glashahn nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals fünf Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf dem Nullpunkt stehen geblieben, so hat das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalt die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen.

Man lässt nun durch Öffnen des an dem Abflussrohr befindlichen Glashahns etwa 30—40 C. C. Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass die Permanganatlösung aus dem Kölbchen sich über das Wasserstoffsuperoxyd ergiesst und befördert die Vermischung durch wiederholtes kräftiges Schütteln. Darauf öffnet man den Glashahn, um den freigewordenen Sauerstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Öffnen des Glashahnes der Wasserspiegel in den Büretten nicht mehr sinkt und stellt das Entwicklungsgefäss mit seinem Inhalt wieder in das Kühlwasser. Nach etwa zehn Minuten hat das Entwicklungsgefäss

mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in den Büretten eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Behälter der Büretten befindlichen Wassers erhalten hat. Die Temperatur des Wassers im Kühlwasser und im Bürettenbehälter wird vor Beginn des Versuchs vollkommen gleich gestellt. Nach Regulirung des Flüssigkeitsstandes in den Büretten, wird das entwickelte Sauerstoffvolumen, die Temperatur der Wasserbehälter, welche bei Beginn und Ende des Versuchs übereinstimmen muss, sowie der Barometerstand (welcher nach den Baumann'schen Reductionstabellen auf 0^0 reducirt wurde) notirt und unter Benützung beigelegter Tabelle des Wasserstoffsuperoxyds berechnet.

Experimenteller Theil.

Um eine genaue Bestimmung des käuflichen Wasserstoffsuperoxydes vorzunehmen, verdünnt man dasselbe zunächst mit Wasser. Bei einem Gehalte von 1—3% ist es am zweckmässigsten, dasselbe mit dem fünffachen Volumen dest. Wasser zu versetzen, indem man 20 C. C. des H_2O_2 in einen hundert C. C. Kolben misst und mit destillirtem Wasser bis zur Marke auffüllt. Bei den sämmtlichen vorliegenden Versuchen wurde dieses Verhältniss eingehalten und stets 10 C. C. der verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung mit 20 C. C. verdünnter Schwefelsäure versetzt und zur Analyse verwendet. Die gefundene Menge von Wasserstoffsuperoxyd mit fünf multiplicirt ergab sodann den Procentgehalt der ursprünglichen Lösung.

Lösung I.

1) 10 C. C. entwickelten 23,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12, Barometerstand 717, red. 715,5
100 C. C. = 0,3159 H_2O_2

2) 10 C. C. entwickelten 23,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12, Barometerstand 717, red. 715,5
100 C. C. = 0,3156 H_2O_2

3) 10 C. C. entwickelten 23,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12, Barometerstand 716,5, red. 715
100 C. C. = 0,3156 H_2O_2
Mittel 0,3157 = 1,578%.

Die Controltitration mittelst des Kaliumpermanganates ergab folgende Resultate:

1) 1 C. C. Permanganat = 0,001027 Sauerstoff.
14,45 C. C. wurden verbraucht = 0,01484 Sauerstoff = 0,03153 H_2O_2.

2) 15 C. C. wurden verbraucht = 0,03164 H_2O_2
Mittel 0,3158.

Lösung II.

1) 10 C. C. H_2O_2 entwickelten 22,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 13,5 Barometerstand 718, red. 716
100 C. C., = 0,3059.

2) 10 C. C. entwickelten 23, C. C. Sauerstoff.
Temperatur 13,5, Barometerstand 718, red. 716
100 C. C. = 0,3086.

3) 10 C. C. entwickelten 22,9 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 13,5, Barometerstand 718, red. 716
100 C. C. = 0,3073
Mittel 0,3073.

Die Controltitration ergab bei 2 Titrationen einen Verbrauch von 14,1 C. C. $Na_2S_2O_3$.

1 C. C. Permanganat = 0,001027 Sauerstoff.

14.1 C. C. = 0,0144807 Sauerstoff = H_2O_2

Mittel 0,3077.

Lösung III.

1) 10 C. C. entwickelten 21,5 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 10, Barometerstand 724, red. 723
100 C. C. = 0,2958.

2) 10 C. C. entwickelten 21,5 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 10, Barometerstand 724, red. 723
100 C. C. = 0,2958.

3) 10 C. C. entwickelten 21,6 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 10, Barometerstand 724, red. 723
100 C. C. = 0,2972.

4) 10 C. C. entwickelten 21,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12, Barometerstand 722, red. 721
100 C. C. = 0,2964.

5) 10 C. C. entwickelten 21,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12, Barometerstand 722, red. 721
100 C. C. = 0,2964.

6) 10 C. C. entwickelten 22,0 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 13, Barometerstand 722, red. 720
100 C. C. = 0,2974

Mittel 0,2968.

Die Controltitration ergab bei 2 Titrationen einen Verbrauch von 13,59 ccm Thiosulfat

1 C. C. Permanganat = 0,01395693 Sauerstoff
= 0,2964 H_2O_2

Mittel 0,2964.

Zusammenstellung der Mittelwerte:

	Gasanal. Vers.	Maassanal. Vers.
Lösung I	0,3157	0,3158
„ II	0,3073	0,3077
„ III	0,2968	0,2964

Berechnen wir nun die Resultate auf die ursprüngliche Wasserstoffsuperoxydlösung, indem wir mit fünf multipliciren, so ergibt sich folgendes Resultat:

	Gasanalyt. Methode	Maassanal. Methode
Lösung I	1,5785 % H_2O_2	1,5790
„ II	1,5365	1,5385
„ III	1,4840	1,4820

Wie man aus der Beschreibung der Methode und Zusammenstellung der Resultate ersieht, gestattet das Verfahren eine rasche und genaue Werthbestimmung des Wasserstoffsuperoxydes und es ist daher die Behauptung Schönes, dass die titrimetrische Ausführung der gasometrischen vorzuziehen ist, entschieden in Abrede zu stellen; im Gegentheil sprechen alle in Betracht zu ziehenden Momente zu Gunsten der gasometrischen Ausführung. Als besondere Vorzüge derselben möchte ich hervorheben, dass dieselbe ohne Waage, Gewicht und ohne Normallösung ausführbar ist und eine bedeutende Zeitersparniss gestattet. Zwar dauern die einzelnen Bestimmungen an und für sich etwas länger, aber sie erfordern viel weniger direkte Arbeit, denn die für die Ausgleichung der Temperatur erforderliche Zeit kann man doch nicht rechnen, da man dieselbe beliebig anderweitig verwenden kann. Ferner geht aus den Beleganalysen zur Genüge hervor, dass kein Absorptionscoëfficient in Betracht zu ziehen ist. So ausgezeichnet durch die Schnelligkeit und Exaktheit der

Ausführung diese Bestimmungsart des Wasserstoffsuperoxydes genannt werden muss, ebenso unbrauchbar ist die gasometrische Ausführung nach dem Verfahren von Thenard, der wie schon erwähnt, die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser- und Sauerstoff mittelst Hitze oder durch schwarzes Manganoxyd bewerkstelligt.

Die Unbrauchbarkeit der Methode hat darin ihren Grund, dass sich das Wasserstoffsuperoxyd nur theilweise in der Siedhitze zersetzt. Nach Wilfahrt[1]) findet erst bei etwa 70° eine theilweise Zersetzung statt, bei stark verdünnten Lösungen zersetzt sich sogar nur etwa die Hälfte des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd.

Durch ein Alkalischmachen der Wasserstoffsuperoxydlösung wird zwar die Zersetzung gefördert, jedoch tritt erst nach längerer Zeit eine vollständige Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds ein, was die Methode zur praktischen Ausführung sehr wenig empfiehlt. Auch Hanriot[2]) bemerkt, dass sich beim Erhitzen des Wasserstoffsuperoxydes der grössere Theil der Zersetzung entzieht und dass auch bei der Zerlegung mit Braunstein constant 0,3 Volumen unzersetzt bleiben. Viel eher als die Anwendung der Hitze zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes empfiehlt sich die Benützung des Platinbleches oder Palladiumasbestes, durch die eine lebhafte Sauerstoffentwicklung in alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung hervorgerufen wird. Allein all diesen die Zersetzung bewirkenden Körpern ist dem Kaliumpermanganat der Vorzug zu geben, da durch dasselbe

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 27.

[2]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 18.

eine vollständige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds plötzlich hervorgerufen wird.

Obwohl wir in dieser gasometrischen Ausführung eine Methode haben, die in möglichst kurzer Zeit ein absolut genaues Resultat liefert, so hat sich dieselbe noch keineswegs in den Laboratorien eingebürgert, hauptsächlich darum, weil die in der Literatur vorhandenen Angaben über diese Art von Bestimmung keinen sicheren Anhaltspunkt geben. Ein weiterer Grund dafür, dass diese ausgezeichnete Methode so wenig sich bis dato Eingang verschafft hat, liegt auch ferner darin, dass die Berechnung des Procentgehaltes des Wasserstoffsuperoxyds ohne Tabelle ziemlich umständlich ist.

Um nun eine umständliche Berechnung bei jedem Versuche zu vermeiden, habe ich eine Tabelle ausgerechnet, welche durch eine einzige Multiplication aus dem mit Kaliumpermanganat entwickelten Sauerstoffvolumen das entsprechende Gewicht Wasserstoffsuperoxyd zu berechnen gestattet.

Das Gewicht eines Cubikcentimeters Sauerstoff berechnet sich nämlich nach der Formel:

$$p = \frac{(b - w) \cdot 1{,}42908}{760 \quad (1 + 0{,}00366\,t)} \times \sqrt{\ }.$$

worin b der auf 0° reducirte Barometerstand, t die Temperatur, bei welcher das Gas gemessen wurde, w die dieser Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes, und 1,42908 das Gewicht eines C. C. Sauerstoff in Milligramm bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck. Da nun bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes mit Permanganat in saurer Lösung nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffes aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammt, so berechnet sich die einen

C. C. Sauerstoff entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Sauerstoff)}}{15{,}96} : \underset{\text{(Wasserstoffsuperoxyd)}}{32{,}92} = \frac{1{,}42908}{2} \text{ x} = 1{,}5162.$$

Man findet also die Quantität des Wasserstoffsuperoxydes, welche einem C. C. Sauerstoff entspricht, nach der Formel:

$$\text{p} = \frac{(\text{b} - \text{w}) \,.\, 1{,}5162}{760 \quad (1 + 0{,}00366\,\text{t})} \times \sqrt{\ }.$$

Der ganze neben $\sqrt{\ }$ stehende Ausdruck ist nun für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse in der beiliegenden Tabelle berechnet, so dass nur die Multiplication mit $\sqrt{\ }$ (d. h. dem entwickelten Sauerstoffvolumen) übrig bleibt, um das entsprechende Gewicht mit Wasserstoffsuperoxyd zu erfahren z. B.

10 C. C. entwickelten 22 C. C. Sauerstoff.

Temperatur 13, Barometerstand 722, reduc. 720

Faktor 1,352

$$1{,}352 \times 22 = 29{,}744 \text{ m. gr. } H_2O_2.$$

Man kann ferner auch bei Anwendung von Braunstein in neutraler Lösung die Tabelle benützen[1]), nur muss man zuvor den in der Tabelle enthaltenen Faktor mit 2 multipliciren, weil in diesem Falle 1 C. C. (= 1,42908 m.g.) Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand der doppelten Menge Wasserstoffsuperoxyd (= 3,0324 mgr.) entspricht. Wollte man in saurer Lösung mit Braunstein das Wasserstoffsuperoxyd bestimmen, so wäre selbstverständlich die Tabelle ohne Weiteres zu verwenden, weil auch hier die Hälfte des Sauerstoffes aus dem Braunstein entwickelt wird.

[1]) Comptes rendus 102, 611.

zur gasvolumetrischen Bestimmung des

Barometer-stand mm	10	11	12	13	14	15	16
700	1,332	1,326	1,320	1,314	1,308	1,302	1,296
702	1,336	1,330	1,324	1,318	1,312	1,306	1,300
704	1,339	1,333	1,328	1,322	1,316	1,310	1,303
706	1,343	1,337	1,331	1,325	1,319	1,313	1,307
708	1,347	1,341	1,335	1,329	1,323	1,317	1,311
710	1,351	1,345	1,339	1,333	1,327	1,321	1,315
712	1,355	1,349	1,343	1,337	1,331	1,325	1,319
714	1,359	1,353	1,347	1,341	1,335	1,328	1,322
716	1,363	1,357	1,351	1,344	1,338	1,332	1,326
718	1,367	1,360	1,354	1,348	1,342	1,336	1,330
720	1,370	1,364	1,358	1,352	1,346	1,340	1,334
722	1,374	1,368	1,362	1,356	1,350	1,344	1,337
724	1,378	1,372	1,366	1,360	1,354	1,347	1,341
726	1,382	1,376	1,370	1,364	1,357	1,351	1,345
728	1,386	1,380	1,373	1,367	1,361	1,355	1,349
730	1,390	1,383	1,377	1,371	1,365	1,359	1,353
732	1,394	1,387	1,381	1,375	1,369	1,363	1,356
734	1,397	1,391	1,385	1,379	1,373	1,366	1,360
736	1,401	1,395	1,389	1,383	1,376	1,370	1,364
738	1,405	1,399	1,393	1,387	1,380	1,374	1,368
740	1,409	1,403	1,397	1,390	1,384	1,378	1,371
742	1,413	1,407	1,400	1,394	1,388	1,382	1,375
744	1,417	1,410	1,404	1,398	1,392	1,385	1,379
746	1,420	1,414	1,408	1,402	1,395	1,389	1,383
748	1,424	1,418	1,412	1,405	1,399	1,393	1,387
750	1,428	1,422	1,416	1,409	1,403	1,397	1,390
752	1,432	1,426	1,419	1,413	1,407	1,400	1,394
754	1,436	1,430	1,423	1,417	1,411	1,404	1,398
756	1,440	1,433	1,427	1,421	1,414	1,408	1,402
758	1,444	1,437	1,431	1,425	1,418	1,412	1,405
760	1,447	1,441	1,435	1,428	1,422	1,415	1,409
762	1,451	1,445	1,439	1,432	1,426	1,419	1,413
764	1,455	1,449	1,442	1,436	1,430	1,423	1,417
766	1,459	1,453	1,446	1,440	1,433	1,427	1,421
768	1,463	1,457	1,450	1,444	1,437	1,431	1,424
770	1,467	1,460	1,454	1,448	1,441	1,435	1,428

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur vo
(zur Redukt

stoffsuperoxydes mit Kaliumpermanganat.

	19	20	21	22	23	24	25	Barometer-stand mm
84	1,277	1,271	1,265	1,258	1,252	1,245	1,238	700
87	1,281	1,275	1,268	1,262	1,255	1,249	1,242	702
91	1,285	1,279	1,272	1,266	1,259	1,253	1,246	704
95	1,288	1,282	1,276	1,269	1,263	1,256	1,249	706
99	1,292	1,286	1,280	1,273	1,267	1,260	1,253	708
02	1,296	1,290	1,283	1,277	1,270	1,264	1,257	710
06	1,300	1,293	1,287	1,280	1,274	1,267	1,260	712
10	1,304	1,297	1,291	1,284	1,277	1,271	1,264	714
14	1,307	1,301	1,284	1,288	1,281	1,275	1,268	716
17	1,311	1,304	1,298	1,292	1,285	1,278	1,271	718
21	1,315	1,308	1,302	1,295	1,289	1,282	1,275	720
25	1,318	1,312	1,306	1,299	1,292	1,286	1,279	722
29	1,322	1,316	1,309	1,303	1,296	1,289	1,282	724
32	1,326	1,319	1,313	1,306	1,300	1,293	1,286	726
36	1,330	1,323	1,317	1,310	1,303	1,297	1,290	728
40	1,333	1,327	1,320	1,314	1,307	1,300	1,293	730
44	1,337	1,331	1,324	1,317	1,311	1,304	1,297	732
47	1,341	1,334	1,328	1,321	1,314	1,308	1,301	734
51	1,345	1,338	1,332	1,325	1,318	1,311	1,304	736
55	1,348	1,342	1,335	1,328	1,322	1,315	1,308	738
59	1,352	1,345	1,339	1,332	1,325	1,319	1,312	740
62	1,356	1,349	1,343	1,336	1,329	1,322	1,315	742
66	1,360	1,353	1,347	1,340	1,333	1,326	1,319	744
70	1,363	1,357	1,350	1 343	1,337	1 330	1,323	746
74	1,367	1,360	1,354	1,347	1,340	1,333	1,326	748
77	1,371	1,364	1,357	1,351	1,344	1,337	1,330	750
81	1,374	1,368	1,361	1,354	1,348	1,341	1,334	752
85	1,378	1,372	1,365	1,358	1,351	1,344	1,337	754
89	1,382	1,375	1,369	1,362	1,355	1,348	1,341	756
92	1,386	1,379	1,372	1,366	1,359	1,352	1,345	758
96	1,389	1,383	1,376	1,369	1,362	1,355	1,348	760
00	1,393	1,387	1,380	1,373	1,366	1,359	1,352	762
04	1,397	1,390	1,383	1,377	1,370	1,363	1,356	764
07	1,401	1,394	1,387	1,380	1,373	1,366	1,359	766
11	1,404	1,398	1,391	1,384	1,377	1,370	1,363	768
15	1,408	1,401	1,395	1,388	1,381	1,374	1,367	770

abgelesen würde, 1 mm, bei 13° bis 19° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug
ometerablesung auf 0).

II. Theil.

Titerstellung des Kaliumpermanganats auf gasometrischem Wege.

Die Titerstellung sowie die Bestimmung des Kaliumpermanganates auf gasometrischem Wege mittelst Wasserstoffsuperoxyd wurde zuerst von Lunge[1]) empfohlen. Allein dieser Forscher begnügte sich mit der kurzen Angabe der Thatsache, ohne dieselbe durch ausreichende Beleganalysen begründet zu haben. Überhaupt waren die Angaben über das Verhalten des Permanganates zu Wasserstoffsuperoxyd in der Literatur bis dato äusserst mangelhaft und ungenügend. Dieser Umstand bewog mich auf Veranlassung des Herrn Dr. Baumann eine vollständige gasanalytische Untersuchung von Permanganatlösungen in verschiedener Concentration vorzunehmen, um zu constatiren, ob diese Methode, die ohne Wägung ausgeführt werden kann und alle übrigen zeitraubenden und häufig Fehler in sich schliessenden Nebenarbeiten, wie solche sowohl bei der Gewichtsanalyse als auch Maassanalyse vorkommen, erspart, auch in Bezug auf die Schärfe der Resultate nichts zu wünschen übrig lässt. Die Aufgabe, welche ich mir nun gestellt hatte, bestund darin, eine vergleichende Untersuchung auszuführen über die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Kaliumpermanganates und der gasometrischen und ich theile in diesem Abschnitt meiner Abhandlung das Resultat meiner Untersuchungen mit.

[1]) Chemische Industrie.

Darstellung der zu untersuchenden Flüssigkeiten und Titerstellung derselben auf jodometrischem, wie gasanalytischem Wege.

Um hinsichtlich des zu verwendeten Präparates sicher zu gehen, reinigte ich käufliches Permanganat durch dreimaliges Umkrystallisiren, indem ich dasselbe auf dem Wasserbade abdampfte und auf Thontellern ausgebreitet im Trockenschrank vollständig von anhaftendem Wasser befreite.

Nachdem dasselbe den Anforderungen der deutschen Pharmakopoea entsprach, wurden fünf verschiedene Mengen auf der Handwaage abgewogen und in je tausend C. C. destillirten Wasser gelöst. Sämmtliche Lösungen wurden dann einige Tage unter Abschluss des Sonnenlichtes, welches reducirend auf dieselben einwirkt, stehen gelassen, um die Spuren organischer Substanzen, die sich ja selbst im destillirten Wasser befinden, zu zerstören. Zur maassanalytischen Titerstellung der verschiedenen Lösungen benützte ich die anerkannt gute Methode von Volhard, welche darauf beruht, dass man zu einer Jodkalium- und salzsäurehaltigen Lösung, eine bestimmte Menge Permanganat giebt, welche nach folgender Gleichung auf angesäuerte Jodkaliumlösung wirkt

$$KMnO_4 + 5JK + 8HCl = MnCl_2 + 6KCl + 4H_2O + 5J$$

Diese Methode ist eine der schärfsten[1]), sie verläuft bei Zusatz einiger Tropfen Stärkelösung mit höchster Eleganz und Genauigkeit, indem schon der denkbar geringste Überschuss von Jod die plötzliche Blaufärbung hervorruft. Hiebei muss immer frisch-

[1]) Liebigs Annalen 198. 333.

bereitete Jodkaliumlösung angewendet werden, da sich die Jodkaliumlösung schon nach kurzer Zeit unter Jodabscheidung verändert, ein Umstand, der leicht zu einer Fehlerquelle Anlass geben könnte; ausserdem ist mit dem Zusatz verdünnter Salzsäure vorsichtig zu verfahren, da ein zu grosser Zusatz derselben ebenfalls eine Jodabscheidung bewirkt.

Die Titerstellung der Thiosulfatlösung wurde mittelst Jod vorgenommen. Das hiezu verwendete Jod unterwarf ich zuerst der Sublimation und stellte mir dann, nachdem dasselbe den Anforderungen der Pharmakopoea entsprach, auf bekannte Weise eine Jodlösung dar, welche ich in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche an einem kühlen Orte aufbewahrte.

Zur Bereitung der Natriumthiosulfatlösung verwendete ich nur ausgekochtes destillirtes Wasser, um möglichst kohlensäurefreies Wasser zu erhalten, da wie schon Mohr hervorgehoben, zunächst durch die Mitwirkung der Kohlensäure die Natriumthiosulfatlösung an Wirkungswert verlieren soll und durch Anwendung eines nicht ganz kohlensäurefreien Wassers die Beständigkeit einer derartigen Lösung sehr beeinflusst wird.

Topf[1]) ist jedoch auch der Ansicht, dass die Abnahme des Titers dieser Lösungen nicht durch die Kohlensäure herbeigeführt wird, sondern dass ebenso gut das direkte Sonnenlicht, wie auch wahrscheinlich Organismen ein Abnehmen des Titers verursachen.

Ich habe daher stets diese Lösung an einem möglichst kühlen, vor direktem Sonnenlicht geschütztem Orte aufbewahrt und alle Vorsichtsmassregeln, die von

---

[1]) Jodometrische Studien. Fresenius Band 26.

verschiedenen Autoren vorgeschlagen worden sind, strenge beobachtet; allein trotzdem konnte ich nach längerer Aufbewahrungszeit immer eine gewisse, wenn auch nicht wesentliche Zersetzung der Lösungen von unterschwefligsaurem Natron constatiren.

Es ist daher rathsam, schon nach kurzer Aufbewahrungszeit immer wieder von neuem den Titer der Lösung festzustellen.

Von einem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak habe ich Abstand genommen, da Topf die Mohr'sche Ansicht, dass dasselbe keinen nachtheiligen Einfluss auf die Titration von Jod mit Thiosulfatlösung habe, auf das Entschiedenste widerlegte. Die als Indicator zu benützende Stärke rieb ich mit kaltem Wasser ein und übergoss sie dann mit kochenden unter stetem Umrühren. Den so hergestellten Kleister liess ich absitzen und filtrirte denselben, nachdem er einigermassen klar geworden. Ein Filtriren ist rathsam, da ja eine filtrirte klare Lösung die blaue Farbe viel schöner und rascher zeigt als eine trübe Lösung, worin feste Theilchen schwimmen, welche erst nach einiger Zeit der Wirkung entfärbt werden. Diese so hergestellte Lösung ist bekanntlich sehr der Zersetzung unterworfen und da eine schon in Zersetzung begriffene Lösung an Empfindlichkeit gegen Jodlösung beträchtlich abnimmt, so ist man gezwungen, in kurzen Intervallen ein neues Präparat herzustellen, was sich ohne besonderen Zeitaufwand bewerkstelligen lässt.

Zur gasvolumetrischen Bestimmung wurde die zu prüfende Permanganatlösung in das Entwicklungsgefäss mittelst einer Pipette genau eingemessen und mit 20 C. C. verd. Schwefelsäure versetzt. Nach Ausgleichung

der Temperatur des Wasserstoffsuperoxyd, mit welchem man das am Kautschukstopfen hängende Kölbchen (5 C. C.) füllt, mit dem Permanganat vermischt und im Übrigen nach Seite 15 verfahren.

Experimenteller Theil.

Titerstellung der Lösung I.

20 C. C. Permanganatlösung liess ich aus einer Normalpipette in 20 C. C. einer 2% Jodkaliumlösung fliessen, welche mit 4 C. C. verd. Salzsäure angesäuert war. Hierauf versetzte ich die Mischung mit ungefähr 100 C. C. destillirtem Wasser und titrirte mit Natriumthiosulfatlösung.

Es wurden zur Überführung des ausgeschiedenen Jodes 39,1 C. C. $Na_2S_2O_3$ verbraucht. 1 C. C. der Thiosulfatlösung entsprach 0,005106 Jod, also 39,1 — 0,1996446 Jod.

Eine zweite Titration ergab das gleiche Resultat.

Mittelwerte 0,0250.

Gasvolumetrische Versuche mit Lösung I.

10 C. C. dieser Permanganatlösung wurden in das Entwicklungsgefäss gebracht und mit 20 C. C. verdünnter Schwefelsäure und 40 C. C. Wasser versetzt.

1) Dieselben entwickelten 3,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 15° C, Barometerstand 719, red. 717.
100 C. C. = 0,0238.

2) 10 C. C. entwickelten ebenfalls 3,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur und Barometerstand wie bei 1, also genau das gleiche Resultat.

3) 20 C. C. entwickelten 7,7 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 11° C., Barometerstand 713,5, red. 712.
100 C. C. = 0,0244.

4) 20 C. C. entwickelten ebenfalls 7,7 C. C. Sauerstoff. Temperatur und Barometerstand wie bei 3, also das gleiche Resultat.

5) 30 C. C. entwickelten 11,7 C. C. Sauerstoff. Temperatur 11,5 °C., Barometerstand 713,5, red. 712. 100 C. C. = 0,0244.

6) 30 C. C. entwickelten ebenfalls 11,7 C. C. Sauerstoff. Temperatur und Barometerstand wie bei 5, also ebenfalls 100 C. C. = 0,0244.

7) 50 C. C. entwickelten 19,5 C. C. Sauerstoff. Temperatur 11° C., Barometerstand 713,5, red. 712. 100 C. C. = 0,0247.

8) 50 C. C. entwickelten 19,4 C. C. Sauerstoff. Temperatur 11 ° C., Barometerstand 713,5, red. 712. 100 C. C. = 0,0246.

9) 50 C. C. entwickelten 19,4 C. C. Sauerstoff. Temperatur 15° C., Barometerstand 726, red. 724. 100 C. C. = 0,0245.

Mittelwerte 0,0243.

Titerstellung der Lösung II.

Dieselbe wurde analog der Titerstellung der Lösung I ausgeführt und ergab folgendes Resultat. Es wurden 49,0 C. C. Natriumthiosulfatlösung zur Überführung des Jodes gebraucht. 1 C. C. $Na_2S_2O_3$ entsprach 0,003229 Jod, also 49 0,158221 Jod, auf Sauerstoff berechnet 100 C. C. = 0,0498 Sauerstoff.

Eine zweite Titration ergab einen Verbrauch von 48,95 Natriumthiosulfatlösung und auf Sauerstoff umgerechnet 100 C. C. = 0,05060.

Mittelwert 0,0502.

Gasvolumetrische Versuche mit Lösung II.

Verfahren wie bei I.

1) 10 C. C. entwickelten 7,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 13° C., Barometerstand 720, red. 718.
100 C. C. = 0,0494.

2) 10 C. C. entwickelten ebenfalls 7,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur und Barometerstand wie bei 1, also das gleiche Resultat.

3) 10 C. C. entwickelten 7,8 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 13,5° C., Barometerstand 720, red. 718.
100 C. C. = 0,0493.

4) 20 C. C. entwickelten 15,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 14° C., Barometerstand 731,5, red. 730.
100 C. C. = 0,0494.

5) 20 C. C. entwickelten 15,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 15° C., Barometerstand 731,5, red. 730.
100 C. C. = 0,0492.

6) 20 C. C. entwickelten 15,3 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12° C., Barometerstand 720,5 red. 719.
100 C. C. = 0,0488.

7) 30 C. C. entwickelten 23,6 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12° C., Barometerstand 721, red. 719.
100 C. C. 0,0501.

8) 30 C. C. entwickelten 22,9 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12° C., Barometerstand 720,5, red. 719.
100 C. C. = 0,0487.

9) 30 C. C. entwickelten 23,1 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 16° C., Barometerstand 729, red. 727.
100 C. C. = 0,0487.

10) 50 C. C. entwickelten 38,5 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 11,5, Barometerstand 721, red. 719.
100 C. C. = 0,0492.

11) 50 C. C. entwickelten 39,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 14° C., Barometerstand 722,5, red. 721.
100 C. C. = 0,0499.

12) 50 C. C. entwickelten 39,3 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 12° C., Barometerstand 721, red. 719.
100 C. C. = 0,0500.

Mittelwert 0,0493.

Titerstellung der Lösung III.

Es wurden wiederum zur maassanalytischen Titerstellung 20 C. C. der Permanganatlösung verwendet; hiezu wurden zur Überführung des ausgeschiedenen Jodes 45,3 Natriumthiosulfatlösung gebraucht. 1 C. C. letzterer Lösung entsprach 0,005106 Jod, 45,3 = 0,2313018 Jod, auf Sauerstoff berechnet, 100 C. C. = 0,0725.

Mittelwert 0,0725.

Gasvolumetrische Versuche zur Lösung III.

1) 10 C. C. entwickelten 11,4 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 15° C., Barometerstand 726, red. 724.
100 C. C. = 0,0722.

2) 10 C. C. entwickelten 11,5 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 16° C., Barometerstand 726, red. 724.
100 C. C. = 0,0725.

3) 10 C. C. entwickelten ebenfalls 11,5 C. C. Sauerstoff.
Temperatur und Barometerstand wie bei 2, also genau das gleiche Resultat.

4) 20 C. C. entwickelten 23 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 16, Barometerstand 726, red. 724.
100 C. C. 0,0725.

5) 20 C. C. entwickelten 23,1 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 17, Barometerstand 726, red. 724.
100 C. C. 0,0725.

6) 20 C. C. entwickelten 22,9 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 17, Barometerstand 726, red. 724.
100 C. C. 0,0715.

7) 30 C. C. entwickelten 34,3 C. C. Sauerstoff.
Temperatur 15, Barometerstand 724, red. 722
100 C. C. 0,0722.

8) 30 C. C. entwickelten 34,2.
Temperatur 15, Barometerstand 724, red. 722.
100 C. C. — 0,0720.

9) 30 C. C. entwickelten 34,2.
Temperatur 12, Barometerstand 722, red. 720.
100 C. C. = 0,0728.

Mittelwert 0,0723.

Titerstellung der Lösung IV.

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ entsprach 0,0053 Jod; 88.8 wur den verbraucht. Es ergab die Rechnung einen Titer von 0,1471.

Mittelwert 0,1471.

Gasometrische Versuche mit Lösung IV.

1) 10 C. C. entwickelten 23,2.
Temperatur 12, Barometerstand 722, red. 720.
100 C. C. = 0,1482.

2) 10 C. C. entwickelten 23.
Temperatur 12, Barometerstand 722, red. 720.
100 C. C. = 0,1469.

3) 10 C. C. entwickelten 23,3.
Temperatur 13, Barometerstand 721, red. 720.
100 C. C. = 0,1481.

4) 20 C. C. entwickelten 47,2.
Temperatur 13, Barometerstand 710, red. 708.
100 C. C. = 0,1476.
5) 20 C. C. entwickelten 47,2.
Temperatur 13, Barometerstand 710, red. 708.
100 C. C. = 0,1476.
6) 20 C. C. entwickelten 47,2.
Temperatur 13, Barometerstand 707, red. 705.
100 C. C. = 0,1469.
Mittelwert 0,1475.

Titerstellung der Lösung V.

Eine zweimalige Titration ergab einen Verbrauch von 29,8 C. C. $Na_2S_2O_3$ 1 C. C. $Na_2S_2O_3$ entsprach 0,0131 Jod, also 29,8 einen Titer von 0,045.
Mittelwert 0,2458.

Gasvolumetrische Versuche zur Lösung V.

1) 10 C. C. entwickelten 39,2.
Temperatur 15, Barometerstand 720, red. 718.
100 C. C. = 0,2463.
2) 10 C. C. entwickelten 39,0.
Temperatur 15, Barometerstand 720, red. 718.
100 C. C. = 0,2451.
3) 10 C. C. entwickelten 39,1.
Temperatur 15, Barometerstand 720, red. 718.
100 C. C. = 0,2457.
4) 10 C. C. entwickelten 39,0.
Temperatur 15, Barometerstand 720, red. 718.
100 C. C. 0,2451.
Mittelwert 0,2455.

Zusammenstellung der Resultate.

	Versuchs-Nro.	Angewandte Permanganatlösung	Titer auf 100 C. C.	Jodometr. Titerstellung
Lösung I	1	10	0,0238	0,0250
	2	10	0,0238	0,0250
	3	20	0,0244	
	4	20	0,0244	
	5	30	0,0247	
	6	30	0,0249	
	7	50	0,0247	
	8	50	0,0246	
	9	50	0,0245	
Lösung II	10	10	0,0494	0,0498
	11	10	0,0494	0,0502
	12	10	0,0493	
	13	20	0,0494	
	14	20	0,0492	
	15	20	0,0488	
	16	30	0,0501	
	17	30	0,0487	
	18	30	0,0487	
	19	50	0,0492	
	20	50	0,0499	
	21	50	0,0500	
Lösung III	22	10	0,0722	0,0725
	23	10	0,0725	
	24	10	0,0725	
	25	20	0,0725	
	26	20	0,0719	
	27	20	0,0728	
	28	30	0,0722	
	29	30	0,0720	
	30	30	0,0728	

	Versuchs-Nro.	Angewandte Permanganatlösung	Titer auf 100 C. C.	Jodometr. Titerstellung
Lösung IV	31	10	0,1482	
	32	10	0,1469	
	33	10	0,1481	
	34	20	0,1476	
	35	20	0,1476	
	36	20	0,1469	
Lösung V	37	10	0,2463	
	38	10	0,2451	
	39	10	0,2457	
	40	10	0,2451	

Zusammenstellung der Mittelwerte.

	Titrationsresultate	Gasanalytische Resultate
Lösung I	0,0250	0,0243
„ II	0,0502	0,0493
„ III	0,0725	0,0723
„ IV	0,1471	0,1475
„ V	0,2458	0,2455

Kritische Besprechung der maassanalytischen und gasvolumetrischen Methode.

Aus diesen Versuchsergebnissen geht zur Genüge hervor, dass die gasvolumetrische Methode, was die Schärfe der Resultate und den glatten Verlauf der Reaktionen anlangt, sicherlich den üblichen maassanalytischen Methoden gleichkommt und es handelt sich nur noch darum, ob sie nicht auch bezüglich der Ausführung denselben vorzuziehen ist.

Bevor ich nun zur Beantwortung dieser Frage schreite, scheint es mir erforderlich, die gebräuchlichsten Titrationsmethoden einer kurzen Besprechung zu unterziehen.

Zur Bestimmung des Permanganates sind wesentlich drei Methoden im Gebrauche

1) die Bestimmung mittelst Eisendrahtes, bez. Eisenammoniumsulfat,
2) „ „ „ Oxalsäure,
3) „ „ „ Jod, bez. Natriumthiosulfat.

Für die Ausführung der Eisenmethode bedarf man eine schwefelsaure Eisenoxydullösung und man bewirkt die Lösung des Eisens in einer Kohlensäureatmosphäre und unter gänzlichem Abschluss der Luft.

Obwohl nun diese Methode vielfach im Gebrauch ist, so hat sie dennoch ihre Mängel und kann keineswegs als ganz präcise Methode bezeichnet werden hauptsächlich aus zwei verschiedenen Gründen. Erstens wird die Methode dadurch ungenau, dass man für den Eisengehalt des Eisendrahtes eine approximative Zahl annimmt und zweitens durch die grosse Empfindlichkeit des Permanganates gegen organische Stoffe und gegen andere Kohlenwasserstoffe, die stets im Eisen

vorhanden sind. Ausserdem hat man zum Gebrauche für genaue, wissenschaftliche Untersuchungen bei der Stellung des Titers der übermangansauren Kalilösung wohl zu berücksichtigen, dass das Eisen, auf welches der Titer gestellt werden soll, stets siliciumhaltig ist. Man ist daher gezwungen, den Gehalt des Eisens an diesem Metall durch die Gewichtsanalyse zu bestimmen, falls man durchaus exakte Resultate erhalten will.

Die Oxalsäuremethode wäre der raschen Ausführung wegen wohl allen anderen maassanalytischen Methoden vorzuziehen, wenn die Säure im Handel rein zu haben oder wenn dieselbe durch einfaches Umcrystallisiren aus Wasser chemischrein zu erhalten wäre. W. Hampe[1]) hat desshalb empfohlen, die Oxalsäure nach vorheriger Entwässerung der Sublimation zu unterwerfen, wobei die hartnäckig anhaftenden Kalium- und Calciumsalze als nicht flüchtig zurückbleiben. Aber so zweckmässig diese Methode auf den ersten Blick erscheint, so liefert sie doch eine recht geringe Ausbeute und ausserdem lässt sie Zweifel darüber offen, ob bei der Sublimation nicht eine theilweise Zersetzung der Oxalsäure eintritt. Es wird nun auch empfohlen, die Oxalsäure mittelst Salzsäure umzucrystallisiren und man behauptet, auf diese Weise ein Präparat von höchster Reinheit zu erhalten. Trotzdem lässt sich dasselbe nicht ohne Weiteres zu Zwecken Urprüfung anwenden, weil die Cryställchen nicht frei von Flüssigkeitseinschlüssen sind. Man ist daher genöthigt, eine Entwässerung vorzunehmen. Winkler verwendet wasserfreie Säure, die er ohne Sublimation im Trockenschrank darstellt, eine Operation, die immerhin längere Zeit in Anspruch nimmt. Es

[1]) Winkler, Maassanalyse.

liegt somit auf der Hand, dass die schwierige Darstellungsweise einer vollständig reinen Oxalsäure deren verallgemeinten Einbürgerung als Titersubstanz entschieden hinderlich ist.

Ich komme nun zur Besprechung der Volhard'schen Methode, deren ich auch mich, wie schon erwähnt, bei meinen Versuchen bediente. Dieselbe ist, was Genauigkeit der Ergebnisse anlangt, von keiner bis jetzt bekannten Methode übertroffen worden, allein meiner Ansicht nach ist dieselbe schon allein desswegen in der Technik nicht immer anwendbar, weil die Substanzen wie Jodkalium und das zur Titerstellung des Natriumthiosulfat zu benützende Jod zu hoch im Preise ist.

Ausserdem ist die Herstellung der zu dieser Methode nöthigen Maassflüssigkeiten, der eine Umsublimation des Jodes, beziehungsweise Entwässerung des Natriumthiosulfats vorherzugehen hat, zu zeitraubend, und ferner ist durch Topf und Winkler zur Genüge bewiesen worden, dass die Natriumthiosulfatlösung auch bei Beachtung aller Vorsichtsmassregeln sich nicht vollkommen titerbeständig erweist, ein Umstand, der sehr wohl in's Gewicht fällt, weil man dadurch gezwungen ist, dieselbe von Zeit zu Zeit frisch zu bereiten oder von neuem Jodlösung zu controliren.

Eine vergleichende Kritik zwischen der gasvolumetrischen und maassanalytischen Titerstellung muss anerkennen, dass erstere sowohl für wissenschaftliche Laboratorien als für den chemischen Fabrikbetrieb ganz unschätzbare Vortheile gewährt, da man durch dieselbe in Stand versetzt ist, ohne jegliche Normalflüssigkeiten etc. in wenigen Minuten den Titer einer

Permanganatlösung ebenso genau, wie mit jeder Titrirmethode bestimmen zu können.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass wie beim Wasserstoffsuperoxyd der allgemeinen Einführung hauptsächlich die umständliche Rechnung im Wege stund. Um auch diesem Übelstand abzuhelfen, wurde eine Tabelle ausgerechnet, welche für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdrucksverhältnisse das Gewicht von 1 C. C. in Milligramm angiebt. Bei der Titerstellung ist daher nur notwendig, die abgelesene Gasmenge zunächst zu halbiren, denn nur die Hälfte des Sauerstoffes stammt aus dem Permanganat, dann mit der in der Tabelle aufzusuchenden Zahl zu multipliciren, um sofort das entsprechende Gewicht des Sauerstoffes zu erfahren. Um den Sauerstoff auf Fe umzurechnen, multiplicirt man das Gewicht desselben mit 7,002, um auf Fe_2O_3 mit zehn, es entspricht also ein Gewichtstheil Sauerstoff genau zehn Gewichtstheilen Fe_2O_3.

Letzterer Umstand trägt viel zur bequemen Handhabung der Methode bei.

Gewicht von 1

für einen Barometerstand von 700 bis 7

(Werthe von

Barometer-stand mm	10° C. mgr	11° C. mgr	12° C. mgr	13° C. mgr	14° C. mgr	15° C. mgr	16° C. mgr	17° mg
700	1,253	1,248	1,242	1,237	1,231	1,225	1,219	1,2
702	1,257	1,251	1,246	1,240	1,234	1,229	1,223	1,2
704	1,260	1,255	1,249	1,244	1,238	1,232	1,227	1,2
706	1,264	1,259	1,253	1,247	1,241	1,236	1,230	1,2
708	1,268	1,262	1,256	1,251	1,245	1,239	1,234	1,2
710	1,271	1,266	1,260	1,254	1,249	1,243	1,237	1,2
712	1,275	1,269	1,264	1,258	1,252	1,247	1,241	1,2
714	1,279	1,273	1,267	1,262	1,256	1,250	1,244	1,2
716	1,282	1,277	1,271	1,265	1,259	1,254	1,248	1,2
718	1,286	1,280	1,274	1,269	1,263	1,257	1,251	1,2
720	1,289	1,284	1,278	1,272	1,267	1,261	1,255	1,2
722	1,293	1,287	1,282	1,276	1,270	1,264	1,259	1,2
724	1,297	1,291	1,285	1,280	1,274	1,268	1,262	1,2
726	1,300	1,295	1,289	1,283	1,277	1,271	1,266	1,2
728	1,304	1,298	1,292	1,287	1,281	1,275	1,269	1,2
730	1,308	1,302	1,296	1,290	1,284	1,279	1,273	1,2
732	1,311	1,306	1,300	1,294	1,288	1,282	1,276	1,2
734	1,315	1,309	1,303	1,298	1,292	1,286	1,280	1,2
736	1,318	1,313	1,307	1,301	1,295	1,289	1,283	1,2
738	1,322	1,316	1,310	1,305	1,299	1,293	1,287	1,2
740	1,326	1,320	1,314	1,308	1,302	1,296	1,290	1,2
742	1,329	1,324	1,318	1,312	1,306	1,300	1,294	1,2
744	1,333	1,327	1,321	1,315	1,309	1,304	1,298	1,2
746	1,337	1,331	1,325	1,319	1,313	1,307	1,301	1,2
748	1,340	1,334	1,328	1,323	1,317	1,311	1,305	1,2
750	1,344	1,338	1,332	1,326	1,320	1,314	1,308	1,3
752	1,347	1,342	1,336	1,330	1,324	1,318	1,312	1,3
754	1,351	1,345	1,339	1,333	1,327	1,321	1,315	1,3
756	1,355	1,349	1,343	1,337	1,331	1,325	1,319	1,3
758	1,358	1,352	1,346	1,341	1,334	1,329	1,322	1,3
760	1,362	1,356	1,350	1,344	1,338	1,332	1,326	1,3
762	1,366	1,360	1,354	1,348	1,342	1,336	1,330	1,3
764	1,369	1,363	1,357	1,351	1,345	1,339	1,333	1,3
766	1,373	1,367	1,361	1,355	1,349	1,343	1,337	1,3
768	1,377	1,371	1,365	1,359	1,353	1,346	1,340	1,3
770	1,380	1,374	1,368	1,362	1,356	1,350	1,344	1,3

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10°
(zur Reduktion der

Sauerstoff in mg

und für eine Temperatur von 10 bis 25°

$$\frac{1{,}42908}{+\ 0{,}00366\ t)}$$

18° C. mgr	19° C. mgr	20° C. mgr	21° C. mgr	22° C. mgr	23° C. mgr	24° C. mgr	25° C. mgr	Barometer-stand mm
1,208	1,202	1,196	1,190	1,184	1,178	1,172	1,165	700
1,211	1,205	1,200	1,194	1,188	1,181	1,175	1,169	702
1,215	1,209	1,203	1,197	1,191	1,185	1,179	1,172	704
1,218	1,212	1,207	1,201	1,194	1,188	1,182	1,176	706
1,222	1,216	1,210	1,204	1,198	1,192	1,186	1,179	708
1,225	1,219	1,214	1,208	1,202	1,195	1,189	1,183	710
1,229	1,223	1,217	1,211	1,205	1,199	1,192	1,186	712
1,233	1,227	1,221	1,215	1,208	1,202	1,196	1,190	714
1,236	1,230	1,224	1,218	1,212	1,206	1,199	1,193	716
1,240	1,234	1,228	1,221	1,215	1,209	1,203	1,196	718
1,243	1,237	1,231	1,225	1,219	1,213	1,206	1,200	720
1,247	1,241	1,235	1,229	1,222	1,216	1,210	1,203	722
1,250	1,244	1,238	1,232	1,226	1,220	1,213	1,207	724
1,254	1,248	1,242	1,236	1,229	1,223	1,217	1,210	726
1,257	1,251	1,245	1,239	1,233	1,226	1,220	1,213	728
1,261	1,255	1,249	1,243	1,236	1,230	1,224	1,217	730
1,264	1,258	1,252	1,246	1,240	1,233	1,227	1,221	732
1,268	1,262	1,256	1,250	1,243	1,237	1,231	1,224	734
1,271	1,265	1,259	1,253	1,247	1,240	1,234	1,227	736
1,275	1,269	1,263	1,256	1,250	1,244	1,237	1,231	738
1,278	1,272	1,266	1,260	1,254	1,247	1,241	1,234	740
1,281	1,276	1,270	1,263	1,257	1,251	1,244	1,238	742
1,285	1,279	1,273	1,266	1,261	1,254	1,248	1,241	744
1,289	1,283	1,277	1,270	1 264	1,258	1 251	1,245	746
1,292	1,286	1,280	1,274	1,267	1,261	1,255	1,248	748
1,296	1,290	1,284	1,277	1,271	1,264	1,258	1,252	750
1,300	1,293	1,287	1,281	1,274	1,268	1,261	1,255	752
1,303	1,297	1,291	1,284	1,278	1,272	1,265	1,258	754
1,307	1,300	1,294	1,288	1,282	1,275	1,269	1,262	756
1,310	1,304	1,298	1,291	1,285	1,279	1,272	1,265	758
1,314	1,307	1,301	1,295	1,288	1,282	1,276	1.269	760
1,317	1,311	1,304	1,298	1,292	1,285	1,279	1,272	762
1,321	1,314	1,308	1,302	1,295	1,289	1,282	1,276	764
1,324	1,318	1,312	1,305	1,299	1,292	1,286	1,279	766
1,328	1,322	1,315	1,309	1,302	1,296	1,289	1,283	768
1,331	1,325	1,319	1,312	1,306	1,299	1,293	1,286	770

2° abgelesen wird, 1 mm, bei 13° bis 19° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug
meterablesung auf 0).

Dritter Theil.

Gasanalytische Bestimmung des Chlorkalkes.

Lunge hat in der Chemischen Industrie 1885 und im achtzehnten Band der Deutschen chemischen Gesellschaft eine Werthbestimmung des Chlorkalkes mittelst des Wasserstoffsuperoxydes im Nitrometer vorgeschlagen. Diese Methode gründet sich auf das Verhalten der unterchlorigsauren Salze gegen Wasserstoffsuperoxyd. Dieselben geben augenblicklich ihren aktiven Sauerstoff ab, ebenso wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, so dass selbst die Menge des Sauerstoffes, welche bei der gegenseitigen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und Chlor entwickelt wird, das Doppelte von der beträgt, welche Wasserstoffsuperoxyd mehr als Wasser enthält. Die Reaktion verläuft folgender Art:

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$$

Aus vorstehender Gleichung geht zugleich hervor, dass je 1 C. C. des entwickelten Sauerstoffes einem C. C. wirksamen Chlor entpricht.

Lunge führt in seiner ersten Veröffentlichung nur einige Beleganalysen an, auch fehlt jede eingehendere Angabe über die Methode und ausserdem scheint mir die von ihm angegebene Zahl zur Berechnung des wirksamen Chlores = 1,632 unrichtig zu sein.

Da mithin die gasvolumetrische Methode der Chlorkalkbestimmung noch nicht in ausreichender Weise begründet ist, entschloss ich mich, dieselbe einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen. Während ich

nun den grössten Theil meiner Arbeit vollendet hatte[1]), veröffentlichte Lunge[2]) neuerlich mehrere Analysen über diesen Gegenstand im Vergleiche mit dem Pennot'schen Verfahren, aus welchen hervorgeht, dass die gasanalytische Methode 0,2 — 0,4 % zu hohe Resultate angibt.

Auf Grund meiner zahlreichen Versuche, welche ich sowohl vor als nach der letzten Veröffentlichung Lunge's ausgeführt habe, kann diese Thatsache nicht bestätigt werden.

Hinsichtlich der Ausführung musste ich bei diesen Versuchen von dem Lunge'schen Verfahren abweichen. Sämmtliche Bestimmungen wurden nemlich aus den schon im Eingange meiner Abhandlung (siehe 1. Abschnitt) erwähnten Gründen im Azotometer ausgeführt, zweitens verwandte ich bei der Chlorkalkbestimmung schwachsaures Wasserstoffsuperoxyd und drittens führte ich die Controlanalysen mittelst der von Wagner und Winkler empfohlenen Jodmethode aus.

Ein von Lunge vorgeschlagenes Versetzen des Wasserstoffsuperoxydes mit Natronlauge halte ich für vollständig unnötig, weil die Chlorkalklösung mit schwachsaurem Wasserstoffsuperoxyd an und für sich schon ein alcalisch reagirendes Gemisch liefert. Dagegen macht ein Zusatz von Natronlauge bei jeder einzelnen Bestimmung die Ausführung der Methode umständlicher und kann auch leicht zur Fehlerquelle werden, da man einerseits Gefahr läuft, dass das alcalische Wasserstoffsuperoxyd während der Analyse Sauerstoff abgibt und hiedurch zu hohe Resultate erzeugt; ander-

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie Nr. 3, 1890.

[2]) Zeitschrift für angewandte Chemie Nr. 2, 1890.

seits ruft ein etwas zu reichlicher Zusatz von Natronlauge immer einen Niederschlag von Kalkhydrat in der Chlorkalklösung hervor und infolge dessen entsteht häufig ein so starker breiartiger Niederschlag, dass eine Beeinträchtigung der Reaktion und eine Verminderung der entwickelten Gasmenge befürchtet werden muss.

Ich habe daher bei meinen sämmtlichen Analysen mit schwachsaurem Wasserstoffsuperoxyd, so wie es im Handel vorkommt, gearbeitet, und nur zu vergleichenden Kritik einige Parallelanalysen mit Natronlauge versetztem Wasserstoffsuperoxyd gemacht, deren Resultate am Schlusse des Abschnittes mitgetheilt werden.

Die Methode.

Vor Allem stellte ich mir eine gleichmässige Chlorkalkverreibung dar, indem ich zehn Gramm Chlorkalk auf der analytischen Waage abwog und portionenweise mit wenig Wasser verrieb. Diese Verreibung spülte ich nach und nach in einen 1 Liter fassenden Messkolben und füllte denselben bis zur Marke. Hierauf schüttelte ich die milchige Flüssigkeit und wandte sie, ohne sie absitzen zu lassen, an. Man erhält, wie schon Fresenius erwähnt, viel constantere und richtigere Resultate, als wenn man die Lösung absitzen lässt und nur den geklärten Theil verwendet. Zu je einem gasanalytischen wie jodometrischen Versuche wurden immer je fünfzig C. C. der trüben Flüssigkeit = 0,5 Chlorkalk verwendet. Zehn C. C. Wasserstoffsuperoxyd dienten zur Zersetzung. Im Übrigen wurde wie bei der gasanalytischen Titerstellung des $KMnO_4$ verfahren. Die allgemeinen Principien, die sich im Verlaufe meiner Untersuchung ergeben haben und deren Beachtung

sich bei der Ausführung der Methode empfiehlt, lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

Es ist vor Allem notwendig, sich von der Reaktion und Stärke des Wasserstoffsuperoxyds zu überzeugen, damit man nicht Gefahr läuft, ein zu stark saures bez zu schwach procentiges H_2O_2 anzuwenden. Es zeigte sich nemlich im Laufe meiner zahlreichen Untersuchungen, dass 5 C. C. einer 1% H_2O_2lösung zur Zersetzung von 0,5 Gramm $Ca\begin{matrix}O\,Cl\\Cl\end{matrix}$ ungenügend sind und dass dasselbe mindestens einen Gehalt von 2% haben muss, um eine vollständige Reaktion herbeizuführen. Man würde also bei Untersuchung hochprocentigen Chlorkalks einen grossen Fehler machen, wenn man ein zu schwaches Wasserstoffsuperoxyd verwendet. Ferner wurde durch meine Versuche ermittelt, dass es unbedingt nötig ist, nach jedem Versuche längere Zeit mindestens 10 Minuten zu warten, ehe man definitiv abliest. Auf diesen Punkt wird man besondere Sorgfalt zu verwenden haben, da durch einen nicht vollständigen Ausgleich der Temperatur der beiden Wassergefässe, die das Entwicklungs bezw. Bürette enthalten, das Resultat ungenau wird. Auch ist es notwendig, nach jeder Bestimmung das Entwicklungsgefäss einer gründlichen Reinigung zu unterwerfen, damit nicht einige Chlorkalkpartikelchen in der Röhre haften bleiben. Hauptsächlich ist vor dem jedesmaligen Gebrauche der Hahn mit Filtrirpapier abzutrocknen und vor dem Wiedergebrauche gleichmässig, aber schwach einzufetten.

Ich habe nun auch hier eine Tabelle ausgerechnet, die die Berechnung der Analysen einfach und bequem

gestaltet. Dieselbe beruht auf dem nemlichen Princip wie die vorige und es ist nun auch hier durch eine einfache Multiplication des abgelesenen Gasvolumen der Gehalt des Chlorkalkes an wirksamen Chlor zu erfahren.

Z. B.:

Gefunden 30,6 Angewandt 0,5 $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$ Temperatur 16

Faktor 2,746

$$2{,}746 \cdot 30{,}6 = 84{,}02 = 16{,}80\,\%$$

Das Gewicht eines Volumen Chlor berechnet sich nach der Formel:

$$p = \frac{(b - w)}{760} \cdot \frac{3{,}16696}{(1 + 0{,}00366t)} \times \sqrt{\ }.$$

Selbstverständlich lässt sich auch meine für $KMnO_4$ ausgearbeitete Sauerstofftabelle zur Chlorkalkbestimmung verwenden. Nur ist die Berechnung etwas umständlicher.

1 C. C. des entwickelten Sauerstoffes entspricht nämlich 1 C. C. Chlor d. h. 1,42908 Gewichssth. Sauerstoff = 3,16696 Gewichtsth. Chlor oder 1 Gewichtsth. Sauerstoff = 2,216 Gewichtsth. Chlor. Multiplicirt man desshalb das für O gef. Gew. mit 2,216, so erhält man die entsprechenden Gewichtsm. Cl.

Diese gasanalytischen Versuche wurden mit der R. Wagner'schen Jodmethode controlirt, die trotz der Mohr'schen Einsprache von R. Winkler als ein vortreffliches Verfahren warm empfohlen wurde und welcher thatsächlich die grösste Genauigkeit zugesprochen werden muss.

Ich führte die Methode auf folgende Weise aus: Ich entnahm der Chlorkalklösung 50 C. C. = 0,5 $Ca\langle^{OCl}_{Cl}$,

brachte dieselben in einen Kolben und gab eine Lösung von 2 Gramm Jodkalium (in fünfzig Gramm Wasser) und sofort 20 Tropfen Salzsäure zu, wodurch eine dem Chlor aequivalente Menge Jod frei gemacht, aber in Lösung gehalten wird. Besonders ist ein rascher Zusatz von Salzsäure nothwendig, denn wartet man mit dem Säurezusatz einige Minuten lang, so bindet der Aetzkalk einen Theil des freien Jodes und es wird nicht die nötige Messflüssigkeit gebraucht. Würde man aber die Säure vor dem Jodkalium zusetzen, so entwiche etwas Chlor in die Luft, bevor es auf das Jodkalium wirken könnte. Aus diesen Gründen ist es notwendig, beide Zusätze möglichst gleichzeitig zu machen. Nachdem ich nun soviel Thiosulfatlösung zutröpfeln liess, bis der Endpunkt der Reaktion beinahe erreicht war, gab ich einige Tropfen Stärkelösung hinzu, um den Endpunkt der Reaktion genauer präcisiren zu können. Ich theile nun die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen im Nachstehenden mit:

Chlorkalk-Lösung I.

1. Titration.

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,003229 Jod.

116 C. C. Permanganat wurden verbraucht = 0,3745 Jod = 0,10468 Cl = 20,93 %.

2. Titration.

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,0131 Jod.

28,5 C. C. Permanganat wurden verbraucht = 0,37335 Jod = 0,10436 Chlor = 20,87 %.

Mittel 20,90 %.

Gasanalytische Versuche.

1) 50 C. C. = 0,5 $Ca\begin{matrix}O\,Cl\\Cl\end{matrix}$ entw. 37,6 C. C.

Temp. 15° C, Barometerstand 718,5, red. 717

1 C. C. = 2,782.

37,6 . 2,782 = 104,60 = 20,92 %.

2) 50 C. C. entw. 37,1 C. C.

Temp. 14° C., Barometerstand 719, red. 717

1 C. C. = 2,7905.

37,1 . 2,7905 = 103,6945 = 20,72 %.

3) 50 C. C. entwickelten 37,3 C. C.

Temperatur und Barometerstand wie bei Beispiel 2, also

37,3 . 2,7905 = 20,81 %.

Mittel 20,81 %.

Chlorkalk-Lösung II.

1. Titration.

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,003229 Jod.

99,6 wurden verbraucht = 0,31192 Jod = 17,43 %.

Mittel = 17,43 %.

2. Titration.

Dieselbe ergab das gleiche Resultat

Gasanalytische Belege.

1) 50 C. C. entwickelten 31,2.

Temperatur 17,5, Barometerstand 722, red. 720.

1 C. C. = 2,792.

31,2 . 2,792 = 87,1104 = 17,42 %.

2) 50 C. C. entwickelten 31,2 C. C.

Temperatur 15, Barometerstand 723, red. 721.

1 C. C. = 2,798.

31,2 . 2,798 = 87,2976 = 17,45 %.

3) 50 C. C. entwickelten 31,25 C. C.
Temperatur 15, Barometerstand 723, red. 721.
1 C. C. = 2,798.
31,25 . 2,798 = 87,43750 = 17,48 %.
Mittel 17,45 %.

Chlorkalk-Lösung III.

1. Titration.
1 C. C. = 0,0051068 Jod.
60,2 wurden verbraucht = 0,3074 Jod = 17 %.
2. Titration ergab das gleiche Resultat.
Mittel 17 %.

Gasanalytische Belege.

1) 50 C. C. entwickelten 31,2 C. C.
Temperatur 15,5, Barometerstand 711,5, red. 710.
1 C. C. = 2,749.
31,2 . 2,749 = 85,7688 = 17,15 %.
2) 50 C. C. entwickelten 30,8 C. C.
1 C. C. = 2,742.
Temperatur 16, Barometerstand 711,5, red. 710.
30,8 . 2,742 = 84,4536 = 16,89 %.
3) 50 C. C. entwickelten 31 C. C.
Temperatur 17, Barometerstand 707,5, red. 706.
1 C. C. = 2,713.
31 . 2,713 = 84,103 = 16,82 %.
Mittel 16,95 %.

Chlorkalk-Lösung IV.

1. Titration.
1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.
85,35 wurden verbraucht = 24,23 %.

2. Titration.

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.

85,44 wurden verbraucht = 24,26 %.

Mittel 24,24 %.

Gasanalytische Belege.

1) 50 C. C. entwickelten 45,2 C. C.

Temperatur 17, Barometerstand 700, red. 698.

1 C. C. = 2,682.

45,2 . 2,682 — 24,24 %.

2) 50 C. C. entwickelten 45 C. C.

Temperatur 17, Barometerstand 700, red. 698.

1 C. C. 2,682.

45 . 2,682 = 12,0690 = 24,12 %.

3) 50 C. C. entwickelten 43,5.

Temperatur 16, Barometerstand 720, red. 718.

1 C. C. = 2.773.

43,5 . 2,773 = 12,06255 = 24,12 %.

Mittel 24,16 %.

Chlorkalk-Lösung V.

1. Titration.

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.

69 C. C. wurden verbraucht = 19,59 %.

2. Titration.

69,3 C. C. wurden verbraucht = 19,68 %.

Mittel 19,63 %.

Gasanalytische Belege.

1) 50 C. C. entwickelten 35,6 C. C.

Temperatur 18, Barometerstand 720, red. 718.

1 C. C. = 2,747

35,6 . 2,747 = 19,55 %.

2) 50 C. C. entwickelten 35,6.
Temperatur 18, Barometerstand 718, red. 716.
1 C. C. = 2,739.
35,6 . 2,739 = 19,50 %.

3) 50 C. C. entwickelten 36.
Temperatur 17, Barometerstand 712, red. 710.
1 C. C. = 2,729.
36 . 2,729 = 19,64 %.
Mittel 19,56 %.

Chlorkalk-Lösung VI.

1. Titration.
1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.
65 wurden verbraucht = 18,46 %.
2. Titration.
1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.
65 wurden verbraucht = 18,46 %.
Mittel 18,46 %.

Gasanalytische Belege.

1) 50 C. C. entwickelten 32,4 C. C.
Temperatur 14, Barometerstand 725, red. 723.
1 C. C. = 2,819.
32,4 . 2,819 = 18,26 %.

2) 50 C. C. entwickelten 32,3 C. C.
Temperatur 14, Barometerstand 725, red. 723.
1 C. C. = 2,819.
32,3 . 2,819 = 18,20 %.

3) 50 C. C. entwickelten 32,5 C. C.
Temperatur und Barometerstand wie oben.
1 C. C. = 2,819.
32,4 . 2,819 = 18,26 %.
Mittel 18,24 %.

Zusammenstellung der Mittelwerte.

Gasanalyt. Resultate.	Maassanalyt. Resultate.
20,90	20,81
17,43	17,45
17,00	16,95
24,24	24,16
19,63	19,56
18,46	18,24

Um die etwaigen Unterschiede zu bestimmen, welche sich den Resultaten der Analysen ergeben, je bei nachdem man schwachsaures Wasserstoffsuperoxyd oder mit Natronlauge versetztes H_2O_2 verwendet, habe ich eine Reihe von Versuchen mit alcalisch gemachten H_2O_2 angestellt, ein Gedanke, auf den ich erst durch die Lunge'sche Veröffentlichung kam, der mit Natronlauge versetzten H_2O_2 arbeitete und diesen Zusatz für notwendig erachtet. Ich habe nun eigenthümlicher Weise immer etwas zu niedrige Resultate erhalten und dieselben Abweichungen schreibe ich dem Umstand zu, dass durch den Zusatz von NaOH ein starker Niederschlag von $Ca(OH)_2$ entsteht, der auf die Reaktion hemmend einwirkt. Ich lasse nun eine vergleichende Zusammenstellung der Resultate folgen.

Chlorkalk-Lösung I:

Mit Natronlauge ergab ein Resultat von 17,32
17,18

ohne Natronlauge ergab ein Resultat von 17,42
17,45

Chlorkalk-Lösung II:

Mit Natronlauge 16,60
16,60

Chlorkalk-Lösung II:

ohne Natronlauge	16,89
	16,80

Chlorkalk-Lösung III:

Mit Natronlauge	24,06
	24,12
ohne „	24,24
	24,12

Chlorkalk-Lösung IV:

Mit Natronlauge	19,33
ohne „	19,55
	19,50

Chlorkalk-Lösung V:

Mit Natronlauge	18,07
ohne „	18,26
	18,23

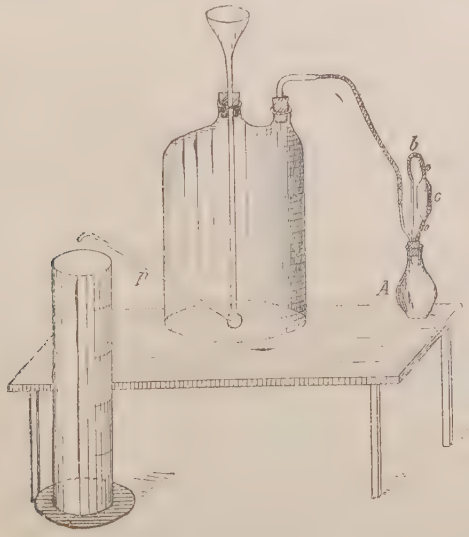
Die Ergebnisse meiner Untersuchung lassen sich nun in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1) Die gasanalytische Methode liefert Resultate von einer Genauigkeit, die nicht nur den Bedürfnissen der Technik genügen, sondern auch den Anforderungen, welche man an streng wissenschaftliche Untersuchungsmethoden stellt.
2) Es ist absolut unnötig, das zu gebrauchende Wasserstoffsuperoxyd mit Natronlauge zu versetzen, im Gegentheil ist der Lunge'sche Vorschlag aus schon erwähnten Gründen zu verwerfen. Eine Bestätigung dieser Anschauung bieten die Resultate meiner Untersuchung.
3) Ist durch meine übereinstimmenden Resultate der gasanalytischen und jodometrischen Methode zur

Genüge bewiesen, dass die Penot'sche Methode nicht ganz genau ist, und es ist wohl die Lunge'sche Ansicht möglich, dass die Veranlassung hiezu in dem Atomgewicht des Arsens zu suchen ist, welches seit dem Jahre 1859 nicht mehr bestimmt wurde.

Bei Bestimmungen des Chlorkalkes, bei denen keine absolute Genauigkeit erforderlich ist, empfiehlt sich die Benützung eines unten näher beschriebenen Apparates, der auch zur raschen Bestimmung der Kohlensäure schon seit langer Zeit verwendet wird.

Die Bestimmung beruht auf dem nemlichen Princip wie die vorige. Man entwickelt aus dem Chlorkalk mittelst Wasserstoffsuperoxyd, Sauerstoff und leitet denselben in eine mit Wasser gefüllte Flasche, aus welcher ein dem Sauerstoff aequivalentes Wasservolumen verdrängt wird.



Der hiezu benutzte Apparat ist in vorstehender Figur abgebildet. In das Entwicklungsgefäss A. bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in C gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausflussröhre p, welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, wird nun vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen Wasser ausfliessen. Dieselbe muss vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hienach stellt man unter die Ausflussröhre einen graduirten Messcylinder und öffnet den bei C angebrachten Hahn. Es gelangt dann das Wasserstoffsuperoxyd auf den $Ca\begin{smallmatrix}O\,Cl\\Cl\end{smallmatrix}$ und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus der Ausflussröhre p. in das Messgefäss. Man wartet hierauf bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Messcylinder ab. Die Berechnung geschieht auf Grundlage meiner schon im vorigen Abschnitt erwähnten Tabelle.

Hat man z. B. bei einer Temperatur von 10^0 C. und einem reducirten Barometerstand 720^0, bei Anwendung von 2 g $Ca\begin{smallmatrix}O\,Cl\\Cl\end{smallmatrix}$ 140 C. C. abgemessen, so erhalten wir durch eine einfache Multiplication den Procentgehalt des $Ca\begin{smallmatrix}O\,Cl\\Cl\end{smallmatrix}$, also

$$\begin{array}{r} 2{,}858 \;.\; 140 \\ \hline 114320 \\ 2858 \\ \hline 400{,}120 \end{array}$$

2 Gramm lieferten demnach 0,4 g
100 „ 20 %.

Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu zeigen, gebe ich hier einige Resultate an, welche ich bei meinen Versuchen erhielt.

1) Angewandt 2 Gramm.
Temperatur 15° C., Barometerstand red. 720.

1 C. C. = 2,794.

140 C. C. wurden abgemessen, also 19,55 %.

2) Angewandt 2 Gramm.
Temperatur 14° C., Barometerstand red. 720.

1 C. C. = 2,807.

140 C. C. wurden abgemessen, also 19,70 %.

3) Angewandt 2 Gramm.
Temperatur 12° C., Barometerstand red. 718.

1 C. C. = 2,824.

139 C. C. wurden abgemessen, also 19,60 %.

4) Angewandt 2 Gramm.
Temperatur 12, Barometerstand red. 718.

1 C. C. = 2,824.

137 wurden verbraucht, also 19,34 %.

Mittel der Versuche = 19,55 %.

Die jodometrische Titerstellung dieser Lösung ergab folgende Resultate:

1. Titration = 19,59 %.
2. Titration = 19,55 %.

Mittel der Versuche = 19,57 %.

Diese Resultate zeigen zur Genüge die Brauchbarkeit des Verfahrens und es empfiehlt sich die Anwendung des Apparates hauptsächlich bei raschen Bestimmungen des Chlorkalkes in den Bleichereien, Apotheken etc., da der Apparat aus überall käuflichen Gegenständen leicht zusammensetzbar ist und bis auf 0,5 % sicher genaue Resultate liefert.

Bei Anwendung des Apparates zur CO_2 Bestimmung ist ein Bedecken des Wassers in der grossen Flasche mit Steinöl notwendig, damit dasselbe keine lösende Wirkung auf das Gas ausüben kann, bei obenerwähnten Bestimmungen ist dasselbe vollkommen unnötig, da die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser unmerklich klein ist und infolgedessen nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

Überhaupt erweist sich der Apparat zur Chlorkalkbestimmung weit tauglicher als zur Kohlensäurebestimmung in Potasche, Kalksteinen u. s. w., weil der entwickelte Sauerstoff weder von der Zersetzungsflüssigkeit noch von dem Sperrwasser in irgend erheblicher Menge absorbirt wird.

Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Chlorkalkes.

Das Verfahren beruht darauf, dass man eine bestimmte Menge einer Chlorkalklösung mit einer genau abpipettirten überschüssigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und nach vollendeter Reaktion mit Schwefelsäure versetzt. Der Gehalt des Wasserstoffsuperoxydes ist mit einer Chamaeleonlösung festzustellen und mit dieser Lösung wird der unzersetzt gebliebene Theil von H_2O_2 zurücktitrirt. Aus der Differenz lässt sich dann

die Menge des Chlors berechnen. Zur Ausführung der Methode ist eine Permanganatlösung, sowie Wasserstoffsuperoxydlösung von bestimmter Stärke notwendig.

Die Permanganatlösung wird durch Auflösen von 3,2 Gramm Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser bereitet und der Titer nach einer der bekannten Methoden gestellt und gleich auf Chlor berechnet. Da nun das H_2O_2 des Handels viel zu concentrirt ist, so ist man genötigt, eine Lösung von solcher Stärke darzustellen, die ungefähr das gleiche Volumen Kaliumpermanganat zu zersetzen vermag.

Zu diesem Zwecke titrirt man 2 C. C. (mit ungefähr 10 C. C. verdünnten H_2O versetzten) Wasserstoffsuperoxyd mit der auf obige Weise dargestellten Permanganatlösung und verdünnt das H_2O_2 so weit, dass sich gleiche Volumina von H_2O_4 und Kaliumpermanganatlösung zu zersetzen vermögen. Hat man z. B. zum Titriren von 2 C. C. H_2O_2, 18 C. C. Permanganatlösung verbraucht, so hat man je hundert C. C. H_2O_2 mit 900 C. C. Wasser zu verdünnen. Eine genaue Titration der beiden Lösungen constatirt dann das gegenseitige Verhältniss derselben. In der Regel genügt es, ohne vorausgegangene Titration das käufliche H_2O_2 des Handels mit dem neunfachen Volumen Wasser zu verdünnen, da dasselbe gewöhnlich im Handel ungefähr zweiprocentig vorkommt.

Zur praktischen Ausführung der Methode bringt man fünfzig C. C. einer Chlorkalklösung, die in üblicher Weise durch Verreiben von 10 g Chlorkalk mit Wasser und Auffüllung zu 1 Liter bereitet worden ist, und fünfzig C. C. der Wasserstoffsuperoxydlösung in ein Becherglas und versetzt die Mischung nach be-

endigter Reaktion mit ungefähr 25 C. C. verdünnter Schwefelsäure, um eine Braunsteinausscheidung zu verhindern. Ein genügender Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ist von principieller Bedeutung, da, wie ich mich durch specielle Versuche überzeugt habe, durch Nichtbeachtung dieser Vorschrift der glatte Verlauf der Reaktion gestört wird. Hierauf titrirt man mit der auf H_2O_2 eingestellten Permanganatlösung und fährt mit der Titration so lange fort, bis die zuerst farblose Lösung einen schwachen Stich in Rosa hat. Der Endpunkt der Reaktion ist sehr leicht erkenntlich und charakteristisch.

Um den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, den dieses Verfahren bietet, habe ich zahlreiche Versuche und Vergleiche mit der jodometrischen Methode angestellt und theile im Nachstehenden die Resultate meiner Untersuchungen mit.

Analytische Belege.

Lösung I:

1) 50 C. C. H_2O_2 = 49,1 K Mn O_4 (1 C. C. = 0,003217 Cl). Verbraucht wurden 21,95 C. C.; die Differenz 27,15 mit dem auf Cl gestellten Titer der Permanganatlösung ergab ein Resultat von

17,46 %.

2) 50 C. C. H_2O_2 = 48,75 K Mn O_4.
Verbraucht wurden 27,20 C. C.; die Differenz 27,2 × 0,003217 ergab ein Resultat von

17,50 %.

3) Verbraucht wurden 27,2, also das gleiche Resultat

17,50 %.

Mittel 17,48.

Die jodometrische Titerstellung ergab folgendes Resultat:

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,000902 Chlor

Mittel 17,43.

96,6 wurden verbraucht = 17,43 %.

Lösung II:

4) 50 C. C. H_2O_2 = 43,1 K Mn O_4 (1 C. C. = 0,003217 Cl). Verbraucht wurden 17,05; die Differenz 26,05 × 0,003217 ergab ein Resultat von

16,76 %.

5) Genau dasselbe Resultat

16,76 %.

6) Verbraucht wurden 17; die Differenz 26,1 × 0,003217 ergab ein Resultat von

16,80 %.

Mittel 16,77.

Die jodometrische Titerstellung ergab folgendes Resultat:

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.

60,2 wurden verbraucht = 17 %.

Mittel 17,0.

Lösung III:

7) 50 C. C. H_2O_2 = 99,60 K Mn O_4 (1 C. C. = 0,003595 Cl). Verbraucht wurden 65,85; die Differenz 33,75 × 0,003595 =

24,26 %.

8) Genau dasselbe Resultat

24,26 %.

Mittel 24,26 %.

Die jodometrische Titerstellung ergab folgendes Resultat:

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.
60,2 wurde verbraucht = 17 %

Lösung III.

7) 50 C. C. H_2O_2 = 99,60 K Mn O_4 (1 C. C. = 0,003595 Cl)
Verbraucht wurden 65,85, die Differenz 33,75
× 0,003595 = 24,26 %
8) Genau dasselbe Resultat 24,26 %
Mittel 24,26 %

Die jodometrische Titerstellung ergab folgendes Resultat

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor
85,35 wurden verbraucht = 24,23 %
Eine zweite Titration ergab einen Verbrauch von 85,35 wurden verbraucht = 24,23 %.

Eine zweite Titration ergab einen Verbrauch von 85,44 = 24,26 %
Mittel 24,24 %.

Lösung IV:

9) 50 C. C. H_2O_2 = 95,7 K Mn O_4 (1 C. C. = 0,00359 Cl).
Verbraucht wurden 68,50 C. C.; die Differenz 27,20
× 0,00359 =
19,55 %.
10) Verbraucht wurden 68,45 C. C.; die Differenz 27,50
= 0,00359 =
19,59 %.
Mittel 19,57.

Die jodometrische Titerstellung ergab folgendes Resultat:

1 C. C. $Na_2S_2O_3$ = 0,00142 Chlor.
69 C. C. wurden verbraucht = 19,59 %.
Mittel 19,59.

Lösung V:

11) 50 C. C. H_2O_2 = 95 = 1 K Mn O_4 (1 C. C. = 0,003217 Cl).
Verbraucht wurden 69,45 C. C.; die Differenz 25,65 × 0,003595 =

18,44 %.

12) Genau dasselbe Resultat.

13) 50 C. C. H_2O_2 95,0 K Mn O_4.
Verbraucht wurden 69,45 C. C.; die Differenz 25,55 × 0,003595 =

18,37 %.

Mittel 18,41 %.

Die jodometrische Titerstellung ergab folgendes Resultat:

1 C. C. Permanganat = 0,00142 Chlor.
65 wurden verbraucht = 18,46 %.

Mittel 18,46 %.

Die Ergebnisse der Untersuchungen habe ich der leichten Übersicht halber in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuchs-Nro.	Angewandte Chlorkalkmenge	Resultate der Permanganat-Titrat.	Resultate der Jod-Titrat.	Mittelwerthe der Permang.-Meth.	Mittelwerthe der Jod-Methode
1	0,5	17,46	17,43	17,48	17,43
2	,,	17,50			
3	,,	17,50			
4	,,	16,76	17,0	16,77	17,0
5	,,	16,76			
6	,,	16,80			
7	,,	24,26	24,23	24,26	24,24
8	,,	24,26	24,26		
9	,,	19,55			
10	,,	19,59	19,59	19,57	19,59
11	,,	18,44	18,46	18,41	18,46
12	,,	18,44			
13	,,	18,37			

Durch diese verschiedenen Analysen habe ich mit Sicherheit constatirt, dass die beschriebene Methode Resultate von grosser Genauigkeit liefert und dass diese Art von Chlorkalkbestimmung sehr gut an Stelle der bisherig in der Technik üblichen Methoden angewendet werden kann. Dieselbe erfordert weiter nichts als eine Permanganatlösung von bekanntem Gehalt, welche fast in jedem Laboratorium für verschiedene Zwecke vorräthig gehalten wird und empfiehlt sich besonders dann durch die ungemein rasche Ausführbarkeit, wenn zahlreiche Chlorkalkbestimmungen vorgenommen werden müssen. Vor der Jodmethode zeichnet sie sich überdies durch Billigkeit aus, während sie die Arsenmethode durch Einfachheit und sofortiges Erkennen der Endreaktion beim Titriren übertrifft.

Gewicht von

Ta

für einen Barometerstand von 700 bis 77

(Werthe von $\frac{(b}{76}$

Barometer-stand mm	10° C. mgr	11° C. mgr	12° C. mgr	13° C. mgr	14° C. mgr	15° C. mgr	16° C. mgr	17° C mg
700	2,777	$2,76^{5}$	$2,7^{5}52$	2,740	2,728	2,715	2,702	2,69
702	2,785	$2,77^{3}$	$2,7^{4}61$	2,748	2,736	2,723	2,710	2,69
704	2,793	2.78^{1}	$2,7^{4}69$	2,756	2,744	2,731	2,718	2,70
706	2,801	$2,78^{9}$	$2,7^{4}77$	2,764	2,752	2,739	2,726	2,71
708	2,809	$2,79^{7}$	2,785	2,772	2,760	2,747	2,734	2,72
710	2,817	$2,80^{5}$	2,793	2,780	2.767	2,755	2,742	2,72
712	2,826	$2,81^{3}$	2,801	2,788	2.775	2,763	2,750	2,73
714	2,834	$2,82^{1}$	2,808	2,796	2,783	2,770	2,758	2,74
716	2,842	$2,82^{9}$	2,816	2,804	2,791	2,778	2,765	2,75
718	2,850	$2,83^{7}$	2,824	2,812	2,799	2,786	2,773	2,76
720	2,858	$2,84^{5}$	2,832	2,820	2,807	2,794	2,781	2,76
722	2,866	$2,85^{3}$	2,840	2,828	2,815	2,802	2,789	2,77
724	2,874	$2,86^{1}$	2 848	2,836	2,823	2,810	2,797	2,78
726	2,882	$2,86^{9}$	2,856	2,844	2,831	2,818	2,805	2,79
728	2,890	$2,87^{7}$	2,864	2,852	2,839	2,826	2,813	2,79
730	2,898	$2,88^{5}$	2,872	2,860	2,847	2,834	2,821	2,80
732	2,906	$2,89^{3}$	2,880	2,868	2,854	2,841	2,828	2,81
734	2,914	$2,90^{1}$	2,888	2,876	2,862	2,849	2,836	2,82
736	2,922	$2,90^{9}$	2,896	2,883	2,870	2,857	2,844	2,83
738	2,930	$2,91^{7}$	2,904	2,891	2,878	2,865	2,852	2,83
740	2,938	$2,92^{5}$	2,912	2,899	2,886	2,873	2,860	2,84
742	2,946	$2,93^{3}$	2,920	2,907	2,894	2,881	2,868	2,85
744	2,954	$2,94^{1}$	2,928	2,915	2,902	2,889	2,876	2,86
746	2,962	$2,94^{9}$	2,936	2,923	2,910	2,897	2,884	2,87
748	2,970	$2,95^{7}$	2,944	2,931	2,918	2,905	2,891	2,87
750	2,978	2,965	2,952	2,939	2,926	2,913	2,899	2,88
752	2,986	2,973	2,960	2,947	2,934	2,921	2,907	2,89
754	2,994	2,981	2,968	2,955	2,942	2,929	2,915	2,90
756	3,002	2,989	2,976	2,963	2,950	2,936	2,923	2,90
758	3,010	2,997	2,984	2,971	2,957	2,944	2,931	2,91
760	3,018	3,005	2,992	2,979	2,965	2,952	2,939	2,92
762	3,026	3,013	3,000	2,987	2,973	2,960	2,947	2,93
764	3,035	3,021	3,008	2,995	2,981	2,968	2,954	2,94
766	3,043	3,029	3,016	3,003	2,989	2,976	2,962	2,94
768	3.051	3,037	3,024	3,011	2,997	2,984	2,970	2,95
770	3,059	3,045	3,033	3,019	3,005	2,991	2,978	2,96

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10°
(zur Reduktion der

: Chlor in mg
lle

und für eine Temperatur von 10 bis 25°

3,16696
+ 0,00366 t)

8° C. mgr	19° C. mgr	20° C. mgr	21° C. mgr	22° C. mgr	23° C. mgr	24° C. mgr	25° C. mgr	Barometer-stand mm
677	2,664	2,651	2,637	2,624	2,610	2,597	2,583	700
684	2,671	2,658	2,645	2,632	2,618	2,604	2,590	702
692	2,679	2,666	2,653	2,639	2,626	2,612	2,598	704
700	2,687	2,674	2,660	2,647	2,633	2,619	2,606	706
708	2,695	2,682	2,668	2,655	2,641	2,627	2,613	708
716	2,702	2,689	2,676	2,663	2,649	2,635	2,621	710
724	2,710	2,697	2,684	2,670	2,656	2,643	2,629	712
732	2,718	2,705	2,691	2,678	2,664	2,650	2,636	714
739	2,726	2,713	2,699	2,686	2,672	2,658	2,644	716
747	2,734	2,720	2,707	2,693	2,679	2,665	2,651	718
755	2,741	2,728	2,715	2,701	2,687	2,673	2,659	720
763	2,749	2,736	2,723	2,709	2,695	2,681	2,667	722
771	2,757	2,744	2,730	2,716	2,703	2,689	2,674	724
779	2,765	2,751	2,738	2,724	2,710	2,696	2,682	726
786	2,773	2,759	2,746	2,732	2,718	2,704	2,690	728
794	2,780	2,767	2,754	2,740	2,726	2,712	2,697	730
802	2,788	2,775	2,761	2,747	2,733	2,719	2,705	732
809	2,796	2,782	2,769	2,755	2,741	2,727	2,712	734
817	2,804	2,790	2,777	2,763	2,749	2,734	2,720	736
825	2,812	2,798	2,784	2,770	2,756	2,742	2,728	738
833	2,819	2,806	2,792	2,778	2,764	2,750	2,735	740
841	2,827	2,814	2,800	2,786	2,772	2,758	2,743	742
849	2,835	2,821	2,808	2,794	2,780	2,765	2,751	744
857	2,843	2,829	2,815	2,801	2,787	2,773	2,758	746
864	2,851	2,837	2,823	2,809	2,795	2,780	2,766	748
872	2,858	2,845	2,831	2,817	2,802	2,788	2,774	750
880	2,866	2,852	2,838	2,824	2,810	2,796	2,781	752
888	2,874	2,860	2,846	2,832	2,818	2,804	2,789	754
896	2,882	2,868	2,854	2,840	2,825	2,811	2,796	756
904	2,890	2,876	2,862	2,848	2,833	2,819	2,804	758
911	2,897	2,884	2,869	2,855	2,841	2,827	2,812	760
919	2,905	2,891	2,877	2,863	2,849	2,834	2,819	762
927	2,913	2,899	2,885	2,871	2,856	2,842	2,827	764
935	2,921	2,907	2,893	2,878	2,864	2,849	2,835	766
943	2,929	2,914	2,900	2,886	2,872	2,857	2,842	768
951	2,937	2,922	2,908	2,894	2,879	2,865	2,850	770

abgelesen wird, 1 mm, bei 13° bis 19° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug
eterablesung auf 0°).